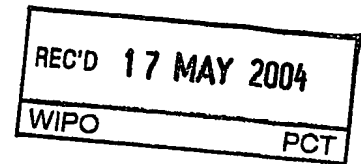


# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:**

103 22 107.7

EPO-BERLIN

**Anmeldetag:**

09. Mai 2003

28-04-2004

**Anmelder/Inhaber:**

AMI Agrolinz Melamine International GmbH,  
Linz/AT

(vormals: Agrolinz Melamin GmbH)

**Bezeichnung:**

Aminotriazin-Kondensationsprodukt, Verwendung  
eines Aminotriazin-Kondensationsproduktes und  
Verfahren zur Herstellung des Aminotriazin-  
Kondensationsproduktes

**Priorität:**

26. März 2003 DE 103 14 478.1

**IPC:**

C 08 G 12/30

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. April 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Faust

## Beschreibung

Aminotriazin-Kondensationsprodukt, Verwendung eines  
Aminotriazin-Kondensationsproduktes und Verfahren zur  
5 Herstellung des Aminotriazin-Kondensationsproduktes

Die Erfindung betrifft ein Aminotriazin-Kondensationsprodukt  
gemäß Anspruch 1, deren Verwendung gemäß Anspruch 15 und ein  
Verfahren zu deren Herstellung gemäß Anspruch 16.

10

Als Vertreter der Aminotriazine besitzt das Melamin die  
größte technische Bedeutung. Melamin (I) ist ein sehr  
reaktionsträges Molekül und reagiert daher nur mit sehr  
reaktiven und daraus resultierend auch gefährlichen  
15 Substanzen (Halogene, Säurechloride, konzentrierte  
Salpetersäure, Cyanate, Thiocyanate, Alkylsulfate; BASF,  
Technisches Merkblatt „Melamin“, 1969, 1-18). Die  
Kondensation von Melamin mit Aldehyden ist ebenfalls bekannt,  
wobei die Umsetzung von Melamin mit Formaldehyd die einzig  
20 wirtschaftlich bedeutende ist. Hieraus entstehen Melamin-  
Formaldehyd-Harze (Ullmann's Encyclopedia of Industrial  
Chemistry, (1987), Vol A2, 130-131). Nachteilig dabei ist,  
dass insbesondere Formaldehyd als gesundheitsgefährdend  
einzustufen ist (giftig, potentiell krebserregend) und, dass  
Formaldehyd eine sehr reaktive Verbindung darstellt, so dass  
dessen Reaktionen nur schwer steuerbar sind. Weiters ist die  
Derivatisierbarkeit der primären Umsetzungsprodukte von  
Formaldehyd mit Melamin (Methylolmelamine) zum Großteil auf  
die Veretherung beschränkt.

30

Es sind auch Reaktionen von Glyoxylsäure und Glyoxal mit  
Melamin bekannt.

Die DE 42 17 181 A1 beispielsweise beschreibt die Verwendung  
35 der Kondensationsprodukte von Melamin und Glyoxylsäure und  
deren Salze als Additiv für hydraulische Bindemittel und  
Baustoffe.

Aus der DE 41 40 899 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Kondensationsprodukte aus einem Gemisch von Melamin, Glyoxylsäure und Glyoxal bekannt. Die erhaltenen  
5 Kondensationsprodukte finden als Gerbmittel Verwendung.

Bei der Umsetzung von Melamin mit Glyoxylsäure besteht der Nachteil, dass als Reaktionsprodukt ein sehr unreaktives Melamin-Glyoxylsäuresalz entsteht, welches einer  
10 nachfolgenden Derivatisierung nur mehr unter sehr großem Aufwand zugänglich ist.

Glyoxal wiederum polymerisiert sehr leicht zu Polyglyoxal und ist bei Raumtemperatur eine stark reizende Substanz. Die  
15 Derivatisierbarkeit der primären Umsetzungsprodukte mit Melamin ist, wie bei der Verwendung von Formaldehyd, auf die Veretherung beschränkt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein  
20 neuartiges, formaldehydfreies bzw. sehr formaldehydarmes Aminotriazin-Kondensationsprodukt bereitzustellen, das durch eine Vielzahl von chemischen Transformationen einfach derivatisiert werden kann und somit eine große Zahl an Anwendungsmöglichkeiten bietet.

Diese Aufgabe wird durch ein Aminotriazin-Kondensationsprodukt gelöst, das durch eine Kondensation eines Aminotriazines mit mindestens einem  
30 Oxocarbonsäurederivat herstellbar ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Aminotriazin-Kondensationsprodukt, insbesondere ein Melamin-Kondensationsprodukt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es  
35 durch die Reaktion eines Aminotriazines, insbesondere des Melamins, mit mindestens einem Oxocarbonsäurederivat herstellbar ist.

Geeignete Aminotriazine sind beispielsweise Melamin, Ammelin, Ammelid oder auch substituierte Melamine, wie beispielsweise alkylierte oder hydroxyalkylierte Melamine. Besonders bevorzugt wird Melamin verwendet.

5

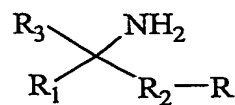
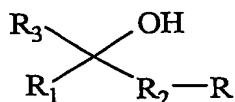
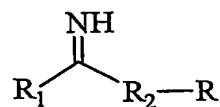
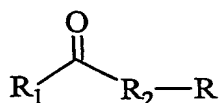
Unter einem Oxocarbonsäurederivat ist eine Verbindung zu verstehen, die sowohl mindestens eine Oxogruppe (-CO-) oder ein Derivat einer Oxogruppe wie beispielsweise ein Hemiketal, Hemiacetal, Imin, Hemiaminal, Hemiamidal sowie deren Aminoderivate als auch mindestens ein Derivat einer Carboxylgruppe wie beispielsweise ein Ester, Amid, Amidin, Iminoester, Nitril, Anhydrid, sowie die Iminoderivate des Anhydrids im Molekül aufweist.

10

Beispiele für Oxocarbonsäurederivate (II) sind im folgenden dargestellt:

20

(II)



wobei R = Ester -CO-OR<sub>2</sub>, Amid -CO-NH<sub>2</sub>, substituiertes Amid -CO-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, Anhydrid -CO-O-CO-R<sub>1</sub>, Nitril -CN, Iminoester -CNH-OR<sub>2</sub>, Amidin -CNH-NH<sub>2</sub>, substituiertes Amidin -CNH-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, Iminoderivate des Anhydrids -CNH-O-CO-R<sub>1</sub>, -CNH-O-CNH-R<sub>1</sub> und -CNH-NH-CNH-R<sub>1</sub>,

30

R<sub>1</sub> = Alkyl- und/oder Arylreste und/oder substituierte Alkyl- und/oder Arylreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff H,

35

R<sub>2</sub> = Alkyl- und/oder Arylreste und/oder substituierte Alkyl- und/oder Arylreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen,

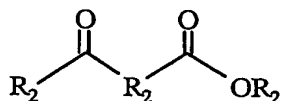
$R_3 = -OR_1, -NH_2, -NR_1R_2, -R_1N-CO-R_1$  (Amidrest),  $-R_1N-CN H-R_1$  (Amidinrest),  $-R_1N-CN$  (Cyanamidrest),  $-R_1N-CN H-NH-CN$  (Dicyandiamidrest) und  $-R_1N-CN H-NR_1R_1$  (Guanidinrest).

5

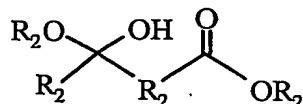
Mit Vorteil ist das Oxocarbonsäurederivat ein Oxocarbonsäureester (III) und/oder ein Carbonsäureesterhemiketal (IV),

10

(III)



(IV)



wobei die Reste  $R_2$  gleich oder verschieden sein können.

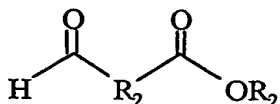
15

Für die  $R_2$  in Nachbarstellung zur Carbonylgruppe sind solche bevorzugt, die kein  $\alpha$ -H besitzen, d.h. das zur Carbonylgruppe benachbarte C-Atom hat bevorzugterweise kein Wasserstoffatom gebunden.

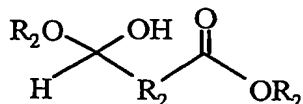
20

Bevorzugt ist das Oxocarbonsäurederivat ein Aldehydcarbonsäurederivat, mit Vorteil ein Aldehydcarbonsäureester (V) und/oder ein Carbonsäureesterhemiacetal (VI),

(V)



(VI)



wobei die Reste  $R_2$  gleich oder verschieden sein können.

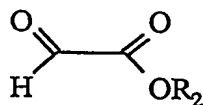
30

Für die  $R_2$  in Nachbarstellung zur Carbonylgruppe sind solche bevorzugt, die kein  $\alpha$ -H besitzen, d.h. das zur Carbonylgruppe benachbarte C-Atom hat bevorzugterweise kein Wasserstoffatom gebunden.

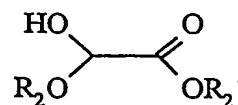
35

Weiterhin mit Vorteil ist das Aldehydcarbonsäurederivat ein Glyoxylsäureester (VII) und/oder ein Glyoxylsäureesterhemiacetal (VIII),

(VII)

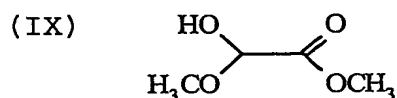


(VIII)



wobei die Reste  $R_2$  gleich oder verschieden sein können.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das  
5 Aldehydcarbonsäurederivat Glyoxylsäuremethylester-methyl-  
hemiacetal (GMHA; 2-Hydroxy-2-methoxy-essigsäuremethylester)  
(IX).



10 GMHA ist eine bei Raumtemperatur flüssige Verbindung, die  
unter Normaldruck bei Temperaturen von etwa 122 bis 124 °C  
unter Methanolabspaltung polymerisiert.

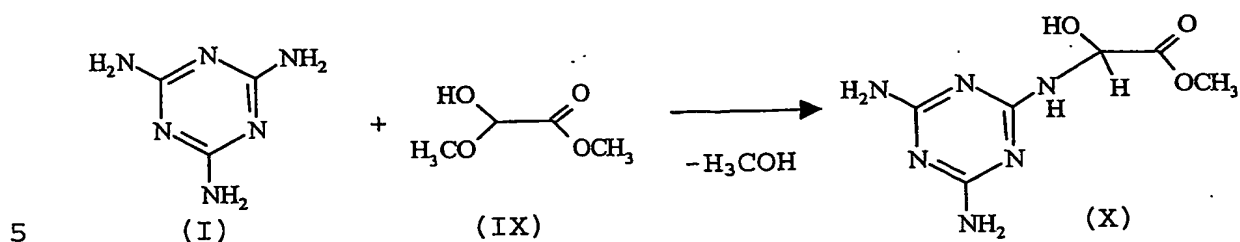
15 Verglichen mit Formaldehyd weist GMHA eine weitaus  
verminderte Reaktivität auf.

Unerwarteterweise reagiert GMHA mit Melamin, und zwar mit  
oder ohne Lösungsmittel und ohne Zusatz eines Katalysators zu  
20 einer sirupartigen Lösung.

Während man bei Reaktionen von Melamin mit Formaldehyd  
aufgrund der hohen Reaktivität des Formaldehyds ein Gemisch  
aus verschiedensten Produkten mit unterschiedlichem  
Substitutionsgrad erhält, ergibt sich bei der Reaktion von  
Melamin mit GMHA eine bessere Steuerbarkeit der Reaktion.

Bei der Reaktion von Melamin mit GMHA wird im primären  
Reaktionsschritt unter Abspaltung von Methanol 2-Hydroxy-2-  
30 Melaminy-1-Essigsäuremethylester (Methyloxycarbonyl-hydroxy-  
methin-melamin) (X) ausgebildet.

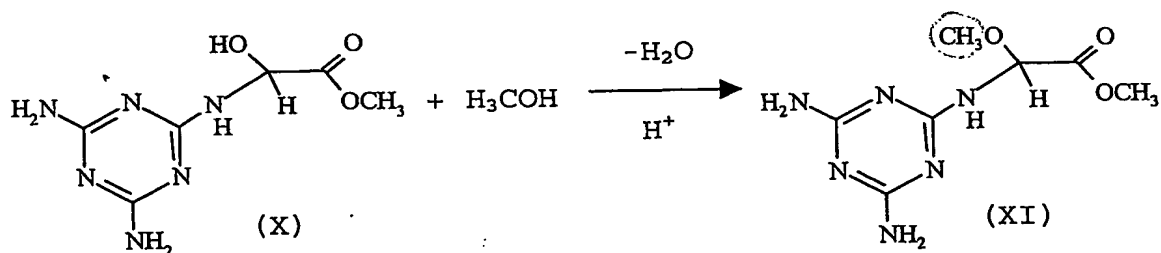
Eine Mehrfachsubstitution am Melamin ist möglich, da jede  
NH<sub>2</sub>-Gruppe theoretisch zwei GMHA-Einheiten binden kann.



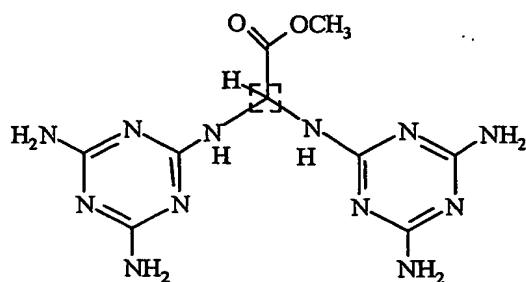
Bei der Umsetzung von Melamin mit GMHA ist es  
 überraschenderweise möglich, Methanol als Lösungsmittel zu  
 verwenden. Dies ist überraschend, da Methanol eigentlich die  
 10 Rückreaktion fördern sollte. Methanol ist auch deshalb  
 vorteilhaft, weil die entstehenden Reaktionsprodukte in  
 Methanol löslich sind.

Bei leicht sauren Bedingungen mit einem pH-Wert zwischen etwa  
 15 pH = 3 und pH = 7 erfolgt parallel zum primären  
 Reaktionsschritt die Methylveretherung der Hydroxygruppe, das  
 heißt die Reaktion von 2-Hydroxy-2-Melaminyl-  
 Essigsäuremethylester (X) zu 2-Methoxy-2-Melaminyl-  
 Essigsäuremethylester (XI).

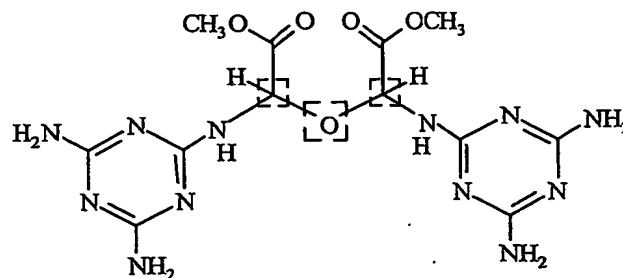
(XI) kann darüber hinaus auch gezielt durch Umsetzung von (X)  
 mit Methanol im Sauren, durch Veretherung also, hergestellt  
 werden.



Analog zu Melamin-Formaldehydharzen treten miteinander  
 verknüpfte Einheiten auf, die auch noch mehrfach substituiert  
 sein können. Mögliche Vertreter mit sogenannter „Methin-  
 Verbrückung“ oder „Methin-oxy-Methin-Verbrückung“ sind im  
 35 Folgenden abgebildet:



„Methin“-Verbrückung



„Methin-oxy-Methin“-Verbrückung

10 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukte erfolgt durch die Umsetzung des Aminotriazines mit dem Oxocarbonsäurederivat bevorzugt in einem einstufigen Syntheseschritt.

15 Das Molverhältnis von Aminotriazin zu dem Oxocarbonsäurederivat beträgt etwa 1 : 1 bis 1 : 6, bevorzugt etwa 1 : 1,5 bis 1 : 6, besonders bevorzugt etwa 1 : 2,0 bis 1 : 4.

20 Es ist auch möglich, das Aminotriazin in Gegenwart eines Alkohols mit einer Oxocarbonsäure selbst umzusetzen, so dass ein Oxocarbonsäureester in situ in der Reaktionsmischung gebildet wird.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist neben einem Aminotriazin und mindestens einem Oxocarbonsäurederivat auch Formaldehyd und/oder Glyoxal und/oder Harnstoff in der Reaktionsmischung vorhanden.

30 Die Umsetzungen des Aminotriazines mit dem Oxocarbonsäurederivat können ohne Lösungsmittel erfolgen, bevorzugt werden sie jedoch in einem Lösungsmittel oder in einem Lösungsmittelgemisch durchgeführt. Hierfür können  
35 beispielsweise inerte Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid oder Dioxan verwendet werden. Weiterhin ist



es insbesondere möglich, Alkohole und/oder Wasser als Lösungsmittel einzusetzen.

Die primäre Umsetzung, also die Kondensation des Aminotriazines mit dem Oxocarbonsäurederivat, kann im gesamten pH-Bereich von pH = 0 bis pH = 14 erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Umsetzung im pH-Bereich von etwa 3 bis 10.

Zur Einstellung des pH-Wertes können gängige Säuren, beispielsweise p-Tolüolsulfonsäure, Amidosulfonsäure, Glyoxylsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Basen, wie beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Diethanolamin, Triethanolamin, Morpholin verwendet werden.

Die primäre Kondensation des Aminotriazines mit dem Oxocarbonsäurederivat erfolgt in einem Temperaturbereich von etwa 20 bis 200 °C, bevorzugt von etwa 40 bis 160 °C und in einem Druckbereich von etwa 0 bis 15 bar, bevorzugt von etwa 0 bis 5 bar Überdruck. Die Reaktionszeit beträgt zwischen etwa 5 und 300 Minuten, bevorzugt zwischen etwa 15 und 120 Minuten.

Die Reaktion wird beispielsweise bis zum Auflösen des Aminotriazines oder bis zum gewünschten Umsatz geführt. Der Umsatz kann über gängige analytische Kontrollen wie beispielsweise Flüssigkeits-, Gaschromatographie, und/oder Infrarot-, UV-Spektroskopie ermittelt werden.

Die primären Reaktionsprodukte der erfindungsgemäßen Reaktion sind, im Gegensatz zu den bei der Kondensation von Aminotriazinen mit Formaldehyd erhaltenen Produkten, sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch in Wasser gut löslich.

Im sauren Bereich treten neben der primären Umsetzung des Aminotriazines mit dem Oxocarbonsäurederivat auch Folgekondensationsreaktionen auf.

Mit den primären Reaktionsprodukten können leicht Folgereaktionen, wie beispielsweise eine Veretherung, eine Umetherung, eine Veresterung, eine Umesterung oder auch eine  
5 Amidisierung durchgeführt werden, wobei aus den Aminotriazin-Kondensationsprodukten Folgeprodukte (Derivate) erhalten werden.

10 Im Gegensatz dazu sind Formaldehyd-Kondensationsprodukte hinsichtlich der möglichen Folgereaktionen zum überwiegenden Großteil auf die Veretherung und die Umetherung beschränkt. Auf diese Weise kann ausgehend von den erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukten eine große Anzahl von leicht zugänglichen Derivaten hergestellt werden.

15 Unter den erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukten werden sowohl die primären Reaktionsprodukte als auch die möglichen Folgeprodukte der primären Reaktionsprodukte sowie Mischungen dieser beiden  
20 Komponenten verstanden.

Es ist möglich, die Folgereaktionen der erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte im selben Reaktionsschritt wie die primäre Kondensation des Aminotriazines mit dem Oxocarbonsäurederivat durchzuführen. Bevorzugt werden die Folgereaktionen der erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte jedoch in einem zweiten Reaktionsschritt durchgeführt.

30 Bei der gleichzeitigen Durchführung einer Ver- oder, Umetherung beziehungsweise einer Ver- oder Umesterung parallel zur primären Umsetzung des Aminotriazines mit dem Oxocarbonsäurederivat wird die Reaktion im Säuren durchgeführt und ein Alkohol als Lösungsmittel verwendet,  
35 der dann zugleich als Reaktionspartner für die Ver- oder Umetherung beziehungsweise Ver- oder Umesterung dient.

Bei der Durchführung der Ver- oder Umetherung beziehungsweise der Ver- oder Umesterung in einem separaten zweiten Reaktionsschritt wird das primäre Reaktionsprodukt im Säuren in einen Alkohol oder in ein alkoholhaltiges Lösungsmittelgemisch eingetragen, wobei der Alkohol nicht nur als Lösungsmittel sondern auch als Reaktionspartner für die Ver- oder Umetherung beziehungsweise die Ver- oder Umesterung dient.

- 10 Die Ver- oder Umetherung beziehungsweise die Ver- oder Umesterung wird prinzipiell im Säuren mit einem pH-Wert von kleiner als 7 durchgeführt, bevorzugt im pH-Bereich von etwa 3 bis 6,5. Die Umsetzung erfolgt in einem Temperaturbereich von etwa 20 bis 200 °C, bevorzugt von etwa 40 bis 160 °C und in einem Druckbereich von etwa -1 bis 15 bar, bevorzugt von etwa -1 bis 5 bar Überdruck. Die Reaktionszeit beträgt zwischen etwa 5 und 300 Minuten, bevorzugt zwischen etwa 15 und 120 Minuten.
- 20 Die Reaktion wird beispielsweise bis zum Erhalt einer Lösung oder bis zum gewünschten Umsatz geführt. Der Umsatz kann über gängige analytische Kontrollen wie beispielsweise Flüssigkeits-, Gaschromatographie, und/oder Infrarot-, UV-Spektroskopie ermittelt werden.

Bei Verwendung des Alkohols als Reaktionspartner und/oder Lösungsmittel wird dieser in einem etwa 2- bis 10-fachen, bevorzugt in einem etwa 2- bis 5-fachen molaren Überschuß bezogen auf die zu modifizierenden Gruppen eingesetzt.

- 30 Falls ein Alkohol zur Ver- oder Umetherung beziehungsweise Ver- oder Umesterung verwendet wird, der höher siedet als das Abspaltungsprodukt, wird das Abspaltungsprodukt vorzugsweise bei der Umsetzung abdestilliert.

- 35 Falls der Alkohol sehr hoch oder überhaupt nicht siedet, kann er, in der gewünschten Menge, beispielsweise im

erforderlichen Molverhältnis, in einem inerten Lösungsmittel gelöst, verwendet werden.

5 Folgende Alkohole sind mögliche Reaktionspartner für eine Ver- oder Umetherung beziehungsweise eine Ver- oder Umesterung: Aliphatische oder aromatische Alkohole, Diole oder Polyole; Poly-, Oligo-Ethylenglycol-Derivate, beispielsweise Simulsole; Oligo-, Hydroxycarbonsäurederivate, beispielsweise Caprolacton-  
10 derivate; Poly-, Oligo-Esterpolyole; Poly-, Oligo-Lactide; Zucker, Zuckerderivate; Stärke, Stärkederivate oder Cellulosederivate.

Die Amidisierung der erfindungsgemäßen Aminotriazin-  
15 Kondensationsprodukte erfolgt bevorzugt in einem separaten Reaktionsschritt. Sie erfolgt, indem das primäre Reaktionsprodukt des Aminotriazines mit dem Oxocarbonsäurederivat oder auch ein Folgeprodukt, beispielsweise ein ver- oder umgeethertes beziehungsweise  
20 ver- oder umgeestertes erfindungsgemäßes Reaktionsprodukt, in eine Ammoniak- oder Amin-Lösung eingetragen wird.

Die Amidisierung wird mit einem etwa 2- bis 3-fachen molaren Überschuß an Ammoniak oder Amin, bezogen auf die Carbonsäurefunktionalität durchgeführt. Als Amine werden beispielsweise primäre oder sekundäre aliphatische oder aromatische Amine verwendet. Die Amine werden bevorzugt in einem Lösungsmittel gelöst angewandt, wobei als  
Lösungsmittel beispielsweise Wasser oder Alkohole dienen  
30 können. Sie können aber auch als Reinstoffe eingesetzt werden, wobei dann das Amin selbst als Lösungsmittel fungiert. Der pH-Wert bei der Umsetzung ist alkalisch mit einem pH-Wert größer als 7, bevorzugt zwischen etwa 8 und 14. Er wird durch die Art und Konzentration des verwendeten  
35 Amins bestimmt.

Die Umsetzung erfolgt in einem Temperaturbereich von etwa 20 bis 200 °C, bevorzugt von etwa 20 bis 140 °C und in einem Druckbereich von etwa 0 bis 15 bar, bevorzugt von etwa 0 bis 5 bar Überdruck. Die Reaktionszeit beträgt zwischen etwa 5 und 600 Minuten, bevorzugt zwischen etwa 30 und 300 Minuten.

Die Reaktion wird beispielsweise bis zum Auskristallisieren des Carbonsäureamids oder bis zum gewünschten Umsatz geführt. Der Umsatz kann über gängige analytische Kontrollen wie beispielsweise Flüssigkeits-, Gaschromatographie, und/oder Infrarot-, UV-Spektroskopie ermittelt werden.

Sowohl nach der primären Umsetzung des Aminotriazines mit dem Oxocarbonsäurederivat als auch nach möglichen Folgereaktionen der Aminotriazin-Kondensationsprodukte werden sirupartige Lösungen erhalten, deren Gehalte an Reaktionsprodukten zwischen etwa 5 und 95 Gew %, bevorzugt zwischen etwa 25 und 75 Gew% und besonders bevorzugt zwischen etwa 30 und 60 Gew% liegen.

Die erfindungsgemäßen Reaktionsprodukte können vollständig oder teilweise gelöst sein, wobei sie im festen oder flüssigen Aggregatzustand vorliegen können.

Zur Aufarbeitung können die entstandenen Lösungen mittels Destillation aufkonzentriert oder lösungsmittelfrei gemacht werden. Dies erfolgt beispielsweise in Rührreaktoren mit Destillationsaufsatz, in Dünnschichtverdampfern oder in Filmtrudern.

Sollten die Aminotriazin-Kondensationsprodukte vollständig oder teilweise als feste Produkte anfallen, werden diese durch Filtration abgetrennt und mittels Vakuum oder Trockenstickstoff unter Temperaturerhöhung getrocknet.

Die aufkonzentrierten und/oder lösungsmittelfreien Reaktionsprodukte können beispielsweise in einem Extruder,

unter Temperaturerhöhung bis auf etwa 250 °C, weiterkondensiert werden. Die so erhaltene Schmelze wird nach dem Austritt aus dem Extruder abgekühlt und beim Abkühlen konfektioniert.

5

Die erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukte können durch Temperatureinwirkung weiterkondensiert und/oder ausgehärtet werden. Die Aushärtung kann in allen pH-Bereichen erfolgen. Bevorzugt werden die Produkte im sauren pH-Bereich von etwa pH 3 bis 6,5 ausgehärtet. Die Temperaturen bei der Aushärtung betragen etwa 90 bis 250 °C, bevorzugt etwa 140 bis 190 °C. Die Dauer des Aushärtungsvorganges beträgt etwa 0,5 bis 30 Minuten, bevorzugt etwa 3 bis 10 Minuten.

15

Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukte ist, daß sie frei von Formaldehyd sind. Die aus herkömmlichen Aminotriazin-Kondensationsprodukten bekannte Problematik von freigesetztem Formaldehyd tritt bei den erfindungsgemäßen, neuen Aminotriazin-Kondensationsprodukten nicht auf.

20

GMHA als Oxocarbonsäurederivat beispielsweise weist bei weitem nicht die gesundheitliche Bedenklichkeit des Formaldehyds auf. GMHA ist großtechnisch verfügbar, es ist eine Flüssigkeit, die sowohl in Wasser als auch in den gängigen organischen Lösungsmitteln löslich ist. Demgegenüber ist Formaldehyd ein Gas, das großtechnisch fast ausschließlich als wässrige Lösung oder als festes, sehr schwer lösliches Paraformaldehyd erhältlich ist. Deshalb ist der überwiegende Großteil der Formaldehydharze entweder auf wässrige Systeme beschränkt, oder Paraformaldehyd muss durch einen zusätzlichen reaktiven Depolymerisationsschritt zu Formaldehyd erst den Reaktionspartnern zugänglich gemacht werden.

35

Ein weiterer, entscheidender Vorteil der neuartigen, erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukte

gegenüber gängigen Formaldehyd-Aminotriazin-Kondensationsprodukten liegt in den über das Oxocarbonsäurederivat in das Kondensationsprodukt und letztlich auch in das Aminotriazin eingebrachten funktionellen Gruppen begründet.

Sie ermöglichen es in einfacher Weise, neuartige Aminotriazin-Kondensationsprodukte mit einer großen Bandbreite an Strukturen und Derivaten, wie beispielsweise Ester, Amide, Ether, Etherpolyole, Esterpolyole, und physikalischen Eigenschaften, wie beispielsweise festem oder flüssigem Aggregatzustand, hydrophobe oder hydrophile Eigenschaften, herzustellen.

Demgegenüber sind Formaldehyd-Aminotriazin-Kondensationsprodukte, bedingt durch die mangelnde Funktionalität des Formaldehyds, weitgehend auf Ver- und Umetherungsreaktionen beschränkt.

Die erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukte können zur Herstellung von Harzen wie beispielsweise Imprägnierharze, Verbundharze, Preßmassenharze, Hybridharze mit Melamin-Formaldehyd-, Epoxid-, Polyurethan-, ungesättigten Polyester- und Alkydharzen, Harzadditiven, Klebstoffen, Härtern, Vernetzern, Lackzusätzen, Lackmodifikatoren, Materialien mit flammhemmenden Eigenschaften und Chromatographiematerialien verwendet werden. Weiters können sie als organische Synthesebausteine für Spezialchemikalien und Pharmaka oder als Polymermodifikatoren und Agrochemikalien eingesetzt werden. Darüber hinaus besitzen die erfindungsgemäßen Produkte Potential im Bereich der UV-Schutz- und Hautpflegeprodukte.

Über die Carbonsäurefunktionalität von Derivaten der erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukte ist der Einbau in eine Vielzahl von Polymeren möglich. Beispielsweise durch Ver- oder Umetherung beziehungsweise Ver- oder

Umesterung von 2-Hydroxy-2-Melaminy-2-Essigsäuremethylester (Methyloxycarbonyl-hydroxy-methin-melamin) (X) mit Diolen oder Polyolen, wie etwa Ethylenglycol oder Polyethylenglycol-derivaten, ist eine Einkondensierung solcher  
5 Derivate bei der Polyesterherstellung möglich.

Eine weitere Anwendung der erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukte besteht in der Mischung und chemischen Umsetzung mit (un-) modifizierten Melamin-Formaldehydharzen, mit Epoxidharzen, Polyurethanharzen, ungesättigten  
10 Polyesterharzen und Alkydharzen zur Herstellung von Hybridharzsystemen.

Durch die Möglichkeit, wasserfreie Produkte der erfindungsgemäßen Aminotriazin-Kondensationsprodukte herstellen zu können, kann problemlos eine Umsetzung mit Isocyanaten zu Polyurethanen erfolgen und dadurch kann das Aminotriazin reaktiv in das Polyurethan-Netzwerk eingebaut werden.  
15

Ein weiteres Einsatzgebiet vor allem für die diol- oder polyol-modifizierten Aminotriazin-Kondensationsprodukte sind intumeszierende Flammhemmersysteme.  
20

Die Reaktionsprodukte der erfindungsgemäßen Reaktion sind überwiegend chirale Verbindungen, die selbst zu Polymeren aufgebaut werden können oder in andere Polymere, wie beispielsweise Polyester, eingebaut werden können. Die dadurch erhaltenen chiralen Polymere können zur Auftrennung  
30 von racemischen Gemischen eingesetzt werden.

### Beispiele

Beispiel 1 - Umsetzung von GMHA mit Melamin in Methanol  
35

126 g Melamin (1 Mol), 360 g GMHA (3 Mol) und 250 g Methanol (7,8 Mol) werden in einem Kolben mit Rührer und



Rückflußkühler vorgelegt. Der pH-Wert beträgt etwa 4,5. Die Suspension wird unter Rühren 60 Minuten auf Rückfluß erhitzt. Dabei entsteht eine klare Lösung der erfindungsgemäßen Melamin-Kondensationsprodukte mit etwa 53 Gew% Feststoffgehalt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt eine bei Raumtemperatur hochviskose Masse übrig, die in Alkoholen, Wasser, Aceton und Estern löslich ist.

10 Beispiel 2 - Umsetzung von GMHA mit Melamin in Butanol

126 g Melamin (1 Mol), 360 g GMHA (3 Mol) und 580 g Butanol (7,8 Mol) werden in einem Kolben mit Rührer und Rückflußkühler vorgelegt. Der pH-Wert beträgt etwa 4,5. Die Suspension wird unter Rühren 60 Minuten auf Rückfluß erhitzt. Dabei entsteht eine klare Lösung der erfindungsgemäßen Melamin-Kondensationsprodukte mit etwa 50 Gew% Feststoffgehalt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt eine bei Raumtemperatur hochviskose Masse übrig, die in Butanol, Aceton und Estern löslich ist (unlöslich in Methanol, Wasser).

Beispiel 3 - Partielle Umetherung/Umesterung des Reaktionsprodukts aus Beispiel 2 mit Simulsol BPLE

300 g lösungsmittelfreies Reaktionsprodukt aus Beispiel 2 wird in 180 g Simulsol BPLE (2 OH-Gruppen pro Molekül, M = 490 g/mol) bei 60 °C unter Rühren gelöst. Der pH-Wert beträgt etwa 5. Die Reaktionsmischung wird auf etwa 120 °C erhitzt und unter Vakuum werden etwa 42 g Butanol abdestilliert. Die Reaktionsmischung wird dabei sehr viskos. Es wurde aufgrund der Stöchiometrie ein Fünftel aller Ether- bzw. Estergruppen mit Simulsol umgeethert/umgeestert. Das Reaktionsprodukt ist bei Raumtemperatur gummiartig-viskos und ist in Aceton löslich.

Beispiel 4 - Amidisierung des Reaktionsprodukts aus Beispiel 1 mit Ammoniak

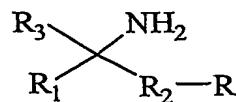
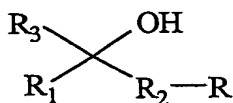
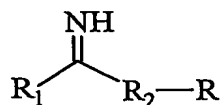
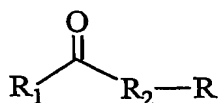
130 g lösungsmittelfreies Reaktionsprodukt aus Beispiel 1  
5 wird in 200 ml 25 Gew% Ammoniak (2,7 Mol) bei 40 °C gelöst,  
wobei nach kurzer Zeit sofort ein weißer Niederschlag  
ausfällt. Es wird bei etwa 25 - 30 °C noch 2 Stunden  
gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und bei etwa 60  
°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute etwa 105 g Amid (91 %).  
10 Das Produkt schmilzt unter Weiterreaktion ab 160 °C.

## Patentansprüche

1. Aminotriazin-Kondensationsprodukt, insbesondere Melamin-Kondensationsprodukt,  
 5 herstellbar durch die Reaktion eines Aminotriazines, insbesondere Melamin mit mindestens einem Oxocarbonsäurederivat.

2. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Oxocarbonsäurederivat aus der Gruppe folgender Verbindungen stammt:

(II)



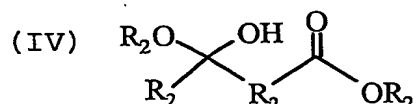
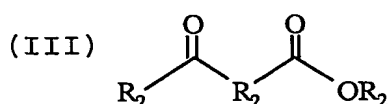
wobei R = Ester -CO-OR<sub>2</sub>, Amid -CO-NH<sub>2</sub>, substituiertes Amid -CO-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, Anhydrid -CO-O-CO-R<sub>1</sub>, Nitril -CN, Iminoester -CNH-OR<sub>2</sub>, Amidin -CNH-NH<sub>2</sub>, substituiertes Amidin -CNH-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, Iminoderivate des Anhydrids -CNH-O-CO-R<sub>1</sub>, -CNH-O-CNH-R<sub>1</sub> und -CNH-NH-CNH-R<sub>1</sub>,

R<sub>1</sub> = Alkyl- und/oder Arylreste und/oder substituierte Alkyl- und/oder Arylreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff H,

R<sub>2</sub> = Alkyl- und/oder Arylreste und/oder substituierte Alkyl- und/oder Arylreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen,

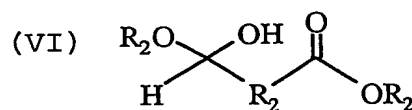
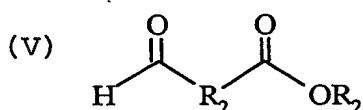
$R_3 = -OR_1, -NH_2, -NR_1R_2, -R_1N-CO-R_1$  (Amidrest),  $-R_1N-CN H-R_1$  (Amidinrest),  $-R_1N-CN$  (Cyanamidrest),  $-R_1N-CN H-NH-CN$  (Dicyandiamidrest) und  $-R_1N-CN H-NR_1R_1$  (Guanidinrest).

- 5 3. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Oxocarbonsäurederivat ein Oxocarbonsäureester (III) und/oder ein Carbonsäureesterhemiketal (IV) ist,



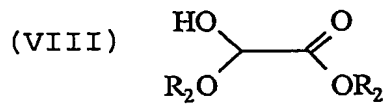
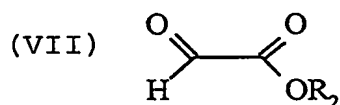
wobei  $R_2$  gleich oder verschieden sein können.

- 15 4. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Oxocarbonsäurederivat ein Aldehydcarbonsäureester (V) und/oder ein Carbonsäureesterhemiacetal (VI) ist,



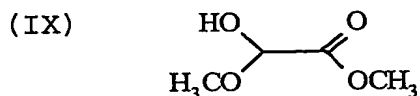
wobei  $R_2$  gleich oder verschieden sein können.

5. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Oxocarbonsäurederivat ein Glyoxylsäureester (VII) und/oder ein Glyoxylsäureesterhemiacetal (VIII) ist,



35 wobei  $R_2$  gleich oder verschieden sein können.

6. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Oxocarbonsäurederivat Glyoxylsäuremethylester-methylhemiacetal (GMHA; 2-Hydroxy-2-methoxy-essigsäuremethylester) (IX) ist.



7. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Aminotriazin zum Oxocarbonsäurederivat 1:2 bis 1:4 beträgt.

8. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in einem Lösungsmittel, insbesondere Wasser, Alkohol oder einem inerten Lösungsmittel stattfindet.

9. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei pH = 3 bis 10 erfolgt.

10. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch Löslichkeit sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch in Wasser.

11. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es durch Folgereaktionen, welche gleichzeitig mit und/oder im Anschluß an die primäre Reaktion ablaufen, gebildet wird.

12. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Folgereaktion eine Veretherung, eine Umetherung, eine Veresterung, eine Umesterung oder eine Amidisierung ist.
- 5
13. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Folgereaktion im Anschluß an die primäre Reaktion durchgeführt wird.
- 10
14. Aminotriazin-Kondensationsprodukt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es nach Ablauf der Reaktion mit einem Gehalt von 5 bis 95 Gew%, bevorzugt von 25 bis 75 Gew%, besonders bevorzugt von 30 bis 60 Gew% in der erhaltenen sirupartige Lösungen
- 15
15. Verwendung von Aminotriazin-Kondensationsprodukten, insbesondere Melamin-Kondensationsprodukten nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche,
- 20
- gekennzeichnet durch die Herstellung von Harzen, Harzadditiven, Hybridharzsystemen, Klebstoffen, Härtern, Vernetzern, Lackzusätzen, Chromatographiematerialien, organischen Synthesebausteinen, Polymermodifikatoren, Agrochemikalien, UV-Schutz- und Hautpflegeprodukten, Polyurethanen sowie Materialien mit flammhemmenden Eigenschaften.
16. Verfahren zur Herstellung von Aminotriazin - Kondensationsprodukten nach mindestens einem der
- 30
- Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass ein Aminotriazin, insbesondere Melamin in flüssiger Phase mit mindestens einem Oxocarbonsäurederivat umgesetzt wird.
- 35
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass nach der primären Umsetzung eine Derivatisierung, insbesondere eine

Veretherung, eine Umetherung, eine Veresterung, eine Umesterung oder eine Amidisierung durchgeführt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17,  
5      dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsprodukt aufkonzentriert, filtriert, getrocknet und/oder durch Temperaturerhöhung weiterkondensiert und/oder ausgehärtet wird.

### Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Aminotriazin-Kondensationsprodukt,  
5 insbesondere ein Melamin-Kondensationsprodukt, das durch  
Reaktion von einem Aminotriazin, insbesondere Melamin mit  
einem Oxocarbonsäurederivat hergestellt wird.  
Weiterhin betrifft die Erfindung sowohl die Verwendung, als  
auch ein Verfahren zur Herstellung dieses Aminotriazin-  
10 Kondensationsproduktes.

Das erhaltene Aminotriazin-Kondensationsprodukt bietet durch  
seine einfache Zugänglichkeit für Derivatisierungen eine  
große Bandbreite an möglichen Anwendungsgebieten und ist  
15 durch seine Formaldehydfreiheit gesundheitlich unbedenklicher  
als bekannte Aminotriazin-Kondensationsprodukte.